

ЗАКОНОМЕРНОСТИ, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФЛОКУЛЯЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

А. А. БАРАН, И. М. СОЛОМЕНЦЕВА

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского, Киев

(Поступило в редакцию 23 февраля 1983 г.)

Рассмотрены коллоиднохимические основы флокуляции дисперсных систем добавками заряженных и незаряженных водорастворимых полимеров. Критически проанализированы имеющиеся данные о закономерностях, кинетике и механизме данного процесса.

1. Введение

В последние десятилетия для регулирования устойчивости дисперсных систем все шире применяются различные водорастворимые полимеры как синтетического, так и природного происхождения, весьма малые добавки которых могут радикально изменять стабильность дисперсий. Это широко используется в различных отраслях современной технологии: для очистки природных и сточных вод, концентрирования и обезвоживания суспензий, улучшения фильтративных характеристик осадков и структуры почв и т.п. Агрегацию частиц вследствие их взаимодействия (связывания) через макромолекулы (-ионы) адсорбированного реагента обычно называют флокуляцией, в отличие от термина «коагуляция», под которой понимают образование агрегатов в результате нарушения устойчивости коллоидных растворов при добавлении к ним неорганических электролитов [1—4]. Образующиеся в результате флокуляции крупные агрегаты (флокулы) обладают значительной рыхлостью и фильтруемостью, в отличие от компактных коагулятов. Флокуляция, как правило, процесс необратимый; в этом случае невозможно путем уменьшения содержания в растворе реагента (как это наблюдается при коагуляции) осуществить пептизацию (редиспергирование) осадка.

Первоначально для целей флокуляции применялись природные соединения. В 1956 г. Ла Мер [1] предложил использовать картофельный крахмал для ускорения седиментации и обезвоживания шламов уранового производства и фосфорсодержащих руд. С тех пор начались интенсивные исследования по синтезу и технологическому применению флокулянтов различного химического строения.

Высокомолекулярные флокулянты обычно подразделяют на три группы: неорганические вещества (активная кремнекислота), вещества природного происхождения (крахмал и его производные, агар-агар, протеины, декстран,

производные целлюлозы, альгинат натрия и др.) и синтетические органические полимеры (полиэтиленоксид, полиэтиленимин, полиакриламид, сополимеры акрилонитрила и т.д.) [4]. Более широкое применение нашел последний класс флокулянтов, так как эти полимеры имеют обычно большую молекулярную массу, чем природные; введением в них различных заместителей, функциональных групп и сополимеров легче варьировать их химический состав, пространственную структуру и заряд, а, следовательно, и флокулирующую способность. Кроме того, их производство, как правило, обходится дешевле, чем выделение реагентов из природных соединений [4]. Описание способов синтеза, химического строения и свойств флокулянтов не входит в задачу данной статьи; по этим вопросам см., например [3—5].

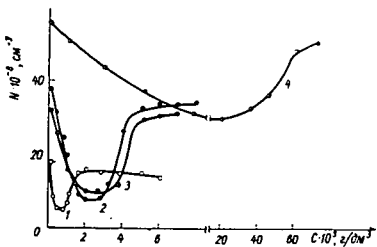
Данный обзор посвящен систематическому изложению коллоиднохимических основ флокуляции дисперсий водорастворимыми полимерами; в имеющихся обобщениях и монографиях рассматриваются в основном только прикладные аспекты этого вопроса (см. например [3—5]).

2. Закономерности флокуляции

Высокомолекулярные вещества — весьма эффективные флокулянты дисперсных систем: «гомеопатические» добавки ВМС могут радикально снижать их агрегативную и кинетическую устойчивость. В то же время необходимо иметь в виду, что в зависимости от количества добавленного вещества (C_n) и условий его внесения один и тот же полимер может вызвать как уменьшение (обычно при низких его содержаниях в системе), так и увеличение (при высоких C_n) стабильности дисперсий.

Эффективность флокуляции характеризуется по меньшей мере тремя параметрами (рис. 1): глубиной минимума на кривых «устойчивость — концентрация полимера» (она свидетельствует о степени осветления дисперсии за данный промежуток времени), минимальной концентрацией ВМС (C_{min}), вызывающей максимальную флокуляцию, и протяженностью области дестабилизации (чем больше интервал C_n , в котором происходит интенсивная флокуляция, тем меньше опасность ухудшения агрегации частиц при незначительном отклонении дозы реагента от оптимальной). Иногда флокулирующую способность полимера характеризуют отношением V_{max}/C_{min} , где: V_{max} — скорость осветления суспензии, C_{min} — минимально необходимая для этого концентрация ВМС [6]. Поэтому хорошими флокулянтами следует считать полимеры, удовлетворяющие всем трем перечисленным требованиям: максимальной очистке системы от дисперсных частиц, минимальному расходу реагента и обеспечению достаточно большой протяженности области флокуляции.

Рис. 1. Зависимость числа частиц в латексе полистирола от концентрации в нем ПМВП с $M_v \cdot 10^5$ при содержаниях дисперсной фазы 10,75 (1), 53,75 (2), 107,5 (3) и 1075 мг/дм³ (4); по [20]



Флокулирующее действие ВМС зависит от ряда факторов: природы и

количества добавляемого полимера, его молекулярной массы и заряда, условий введения реагента, содержания в системе дисперсной фазы и электролитов и пр. Проанализируем вкратце их влияние на условия флокуляции дисперсий.

Природа флокулянта. Флокулянтами могут служить ВМС, которые обладают достаточно высокой молекулярной массой (М.М.), хорошо адсорбируются частицами и при этом растворяются в дисперсионной среде. Распространено мнение, что жесткие полимеры или полимеры со слегка изогнутой цепью являются лучшими флокулянтами, чем клубкообразные макромолекулы [3, 4, 7]. Этим, в частности, объясняют усиление флокулирующего действия полиакриламида (ПАА) в результате его частичного (30%-ного) щелочного гидролиза [7, 8]: появление при этом заряда вдоль макроцепи вследствие диссоциации карбоксильных групп способствует увеличению размеров макромолекулярного клубка. В то же время известно, что неионный гибкоцепной (клубкообразный) полиэтиленоксид с длиной сегмента Куна $l_s = 0,8$ нм, так же как жесткоцепные полисахариды (например, соли карбоксиметилцеллюлозы со значением l_s порядка 30—35 нм) являются отличными флокулянтами многих промышленных дисперсий [9—11]. Это говорит о том, что флокулирующее действие ВМС зависит не столько от жесткости макромолекулярного клубка, сколько от его размеров в растворе, которые определяются природой полимера, его молекулярной массой и зарядом.

Важным фактором, определяющим возможность флокуляции, является достаточно прочное связывание макромолекулы с частицами, чему способствует образование водородных связей или химических соединений между активными центрами поверхности и функциональных групп реагента [1]. В то же время образование большого числа контактов макромолекулы (-иона) с поверхностью, приводящее к значительной деформации полимера при адсорбции и формированию достаточно тонкого адсорбционного слоя, ухудшает условия флокуляции [12]. Таким образом, влияние природы ВМС на флокуляцию в значительной мере определяется характером адсорбционных взаимодействий макромолекул с поверхностью частиц. При этом следует учитывать и другие виды взаимодействий в сложной полимерсодержащей системе (полимер-растворитель, полимер-полимер, поверхность-растворитель), влияющие на характеристики адсорбционных слоев ВМС и, соответственно, на условия флокуляции дисперсий полимерами.

Доза флокулянта. Процессы стабилизации и флокуляции дисперсий высокомолекулярными веществами взаимосвязаны. Обычно с ростом содержания полимера в системе ее устойчивость сначала снижается (диффузия), а затем возрастает (стабилизация). Протяженность зон флокуляции и стабилизации зависит от многих факторов: химической природы и М.М. реагента, концентрации дисперсной фазы, ионной силы раствора и др.

На рис. 2 показано изменение оптической плотности суспензий в зависимости от содержания в ней различных образцов ПАА [8], а рис. 3 иллюстрирует зависимость устойчивости положительного золя $\text{FeO}(\text{OH})$,

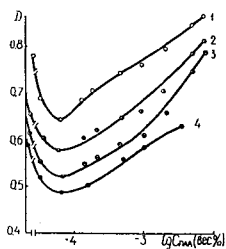


Рис. 2. Зависимость оптической плотности суспензий манганита от концентрации негидролизованного (1—3) и гидролизованного (4) полиакриламида в системе. Время от начала седиментации дисперсий равно 10 (1), 20 (2) и 30 (3, 4) мин.; по [8]

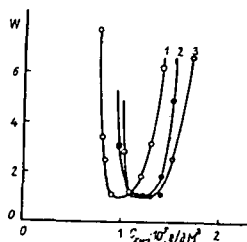


Рис. 3. Зависимость фактора замедления коагуляции (W) золя $\text{FeO}(\text{OH})$ от концентрации KMnO_4 156/250 (1), 86/800 (2), 82/327 (3) в системе; по [9]

характеризуемой фактором замедления коагуляции W , от концентрации добавленных солей карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) [9]. Приведенные примеры — типичные зависимости изменения устойчивости дисперсий в присутствии возрастающих добавок ВМС (см. также [13—20]. Через явно выраженный максимум (соответствующий минимальной устойчивости) проходят изменения скорости седиментации, фильтрации и объема осадков суспензий флюорита, кальцита, корунда, карбонатного шлама и других минеральных дисперсий в зависимости от концентрации в них ВМС [10, 21—23].

Молекулярная масса флокулянта. Флокулирующая способность неионных полимеров и одноименно заряженных полиэлектролитов, как правило, возрастает с увеличением степени их полимеризации, что приводит к уменьшению оптимальной дозы реагента [9, 13, 16—20, 24]. Такой эффект был обнаружен, например,

при добавлении к полистирольному латексу и золю AgI полиэтиленоксидов [13, 17], к суспензиям карбоната кальция и каолина полиакриламида [25] и др.

В то же время для ВМС, заряженных противоположно частицам, молекулярная масса играет меньшую роль; эффективность этих веществ в большей мере зависит от величины заряда макромолекулы [24]. Например, показано [7, 26], что суспензии отрицательно заряженных частиц кремнезема могут быть флокулированы лишь высокомолекулярными образцами анионных полиэлектролитов (с $\text{М.М.} = 10^6 \div 10^7$), тогда как подобный эффект достигается обработкой дисперсии катионными полиэлектролитами с молекулярными массами лишь $10^3 \div 10^5$.

Рядом исследователей была обнаружена экстремальная зависимость флокулирующего действия ВМС от их М.М. Так, степень флокуляции дисперсии фосфата кальция, характеризуемая изменением скорости фильтрации жидкости через осадок, с ростом молекулярной массы вносимого ПАА проходит через максимум [27]. Зависимость скорости седиментации суспензии CaCO_3 от степени полимеризации введенного полиэтиленоксида также обнаруживает максимум [10]. В то же время при добавлении полиэтиленоксида (ПЭО) и поливиниловых спиртов (ПВС) к зольям Au и AgI по методу двойной добавки (см. ниже) оптимальная доза флокулянта мало зависит от его молекулярной массы [15—17].

Столь неодинаковое изменение флокулирующего действия полимеров от их М.М. определяется рядом факторов: (1) тем, по какому механизму протекает данный процесс; (2) степенью приближения адсорбции ВМС к равновесию и (3) зависимостью толщины адсорбционного слоя от молекулярной массы реагента. Как правило, когда флокуляция — результат нейтрализации заряда поверхности, молекулярная масса играет меньшую роль. В случае флокуляции по механизму «мостикообразования» и в условиях недостигнутого адсорбционного равновесия зависимость степени флокуляции от М.М. выражена отчетливо (см. также раздел 3). И, наоборот, при флокуляции по этому же механизму «голых» частиц и частиц с равновесным адсорбционным слоем ВМС степень флокуляции мало зависит от М.М. полимера [15—17]. В последнем случае средний размер прости-

рающихся в раствор петель и хвостов адсорбированных макромолекул примерно одинаков, что создает одинаковые условия для флокуляции [28, 29].

Влияние концентрации дисперсной фазы. В ряде работ показано, что в разбавленных дисперсиях между концентрацией твердой фазы к оптимальной флокулирующей концентрацией полимера существует прямо пропорциональная зависимость. Такая закономерность наблюдалась при флокуляции полиэтиленоксидом золей золота (в интервале концентраций твердой фазы от 0,24 до 48 мг/дм³ [16, 29]) и суспензий карбонатного шлама (с содержанием твердой фазы до 400 г/дм³ [10]) *рис. 4*). Подобная зависимость служит косвенным свидетельством поглощения частицами всего введенного в дисперсию ВМС в области флокуляции. Для некоторых систем это доказано независимыми адсорбционными измерениями [29] и является подтверждением вывода о наступлении флокуляции приблизительно при одной и той же степени покрытия поверхности полимером.

Однако такая простая зависимость между содержанием твердой фазы и оптимальной дозой флокулянта наблюдается не всегда. В работе [20] показано, что критическая концентрация катионного флокулянта (поли-2-метил-5-винилпиридинхлорида-ПМВП) в полистирольном латексе, превышение которой не приводит к дальнейшему росту агрегации частиц, изменяется не пропорционально $C_{д.ф.}$, а гораздо медленнее: при увеличении содержания дисперсной фазы на два порядка соответствующие флокулирующие концентрации ПМВП возрастают лишь на порядок (*рис. 5*). Поскольку рост $C_{д.ф.}$ без полимерной добавки не приводит к увеличению степени агрегации, можно предположить, что связывание первичных частиц полимером в агрегаты в разбавленных и концентрированных дисперсиях происходит несколькими отличным способом [20]. По-видимому, с ростом содержания твердой фазы в дисперсии количество макромолекул в агрегате, приходящееся на определенное число частиц, уменьшается.

Влияние условий внесения полимера. Флокулирующее действие ВМС зависит не только от его концентрации в дисперсии, но и от способов его внесения. Так, показано, что эффективность флокуляции увеличивается при добавлении полимера в две стадии и практически равными порциями [10, 25]. Вероятно, это

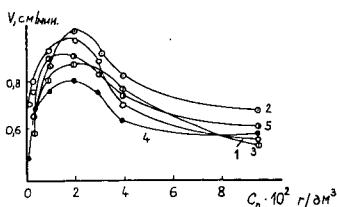


Рис. 4. Зависимость скорости седиментации (V) суспензии карбоната кальция от содержания в системе ПЭО с $M = 7,6 \cdot 10^5$ (1), $9 \cdot 10^5$ (2), $1 \cdot 10^6$ (3), $1,6 \cdot 10^6$ (4), $2 \cdot 10^6$ (5). Концентрация твердой фазы - 200 г/дм³; по [10]

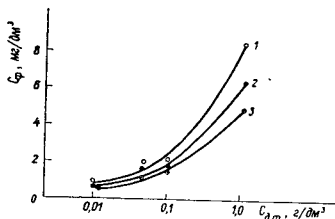


Рис. 5. Зависимость флокулирующей концентрации ПМВП от концентрации дисперсной фазы ($C_{д.ф.}$) в полистирольном латексе; $M_{ПМВП} = 1,4 \cdot 10^5$ (1), $4,3 \cdot 10^5$ (2), $9,3 \cdot 10^5$ (3); по [20]

связано с образованием вторичных флокул, превосходящих по своим размерам первичные и оседающих с большей скоростью.

На примерах флокуляции гидрозолей Au и AgI добавками ПЭО и ПВС было показано [16, 17], что наилучший эффект наблюдается при введении полимера в дисперсию по методу «двойной добавки», заключающемуся в том, что

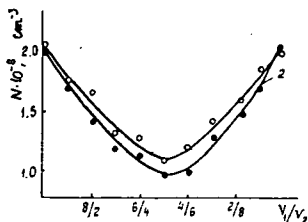


Рис. 6. Зависимость числа частиц в золе AgI от соотношения объемов непокрытых (V_1) и покрытых ПЭО частиц (V_2). $M_{\text{ПЭО}} = 2,3 \cdot 10^6$ (1) и $1,3 \cdot 10^6$ (2), его концентрация в золе = 50 мг/дм^3 , содержание $\text{KNO}_3 = 30 \text{ ммоль/дм}^3$; по [17]

Эта кривая проходит через минимум при $V_1/V_2 = 1$ [17]. Это свидетельствует о максимальной степени флокуляции при одинаковом количестве покрытых и непокрытых частиц в системе, что является веским доводом в пользу мостичного механизма флокуляции. В то же время в работе [30] показано, что эффективность флокуляции дисперсий кремнезема поливиниловым спиртом мало зависит от способа смешения компонентов. Вероятно, эти различия обусловлены неодинаковым влиянием кинетического фактора на флокуляцию в условиях описанных опытов (см. разд. 3).

Влияние концентрации раствора вносимого полимера (при его одинаковом содержании в дисперсии) не очень значительно. Эффективность флокуляции зависит также от продолжительности и интенсивности перемешивания системы после внесения в нее полимера. Как правило, эти зависимости проходят через максимум, как это было показано на примере седиментации суспензий CaCO_3 в присутствии ПЭО [10], суспензии $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, сфлокулированной крахмалом [1] и др. Эти зависимости обусловлены, вероятно, тем, что кратковременное и не очень интенсивное перемешивание способствует достижению макромолекулами частиц дисперсной фазы, в результате чего сбрасываются флокулы; длительное и интенсивное перемешивание их разрушает [1].

Влияние концентрации электролита. Добавки электролитов обычно улучшают флокулирующее действие как заряженных, так и незаряженных полимеров [8, 31, 32]. При этом уменьшается доза реагента, необходимая для достижения определенной степени флокуляции и происходит расширение зоны дестабилизации. Это объясняется, с одной стороны, уменьшением агрегативной устойчивости дисперсии вследствие сжатия ДС и снижения (для многозарядных ионов) заряда и потенциала частиц, а — с другой — тем, что вследствие уменьшения адсорбции неионных полимеров с ростом ионной силы раствора [29] увеличивается концентрация ВМС, способствующая стабилизации системы.

Особо следует остановиться на флокуляции дисперсий неионными ВМС при введении реагента по методу «двойной добавки». В этих условиях флокуляция наступает лишь при достижении определенной концентрации электролита в системе (рис. 7) [14—17]. Она тем меньше, чем выше заряд коагулирующего иона. Это можно объяснить тем, что при низких ионных силах радиус действия

электростатического отталкивания (характеризуемый толщиной дебаевской атмосферы κ^{-1}) может превосходить толщину полимерной оболочки h ; этот барьер мешает подойти частицам на расстояние, где начинают проявляться силы притяжения, обусловленные «мостикообразованием». С ростом концентрации электролита в результате сжатия ДС и снижения ψ_δ -потенциала высота этого барьера снижается и смещается на расстояние, меньшее h — при этом создаются условия для беспрепятственного сближения частиц и их взаимодействия через адсорбированный полимер, что и ведет к флокуляции золя. Дальнейшее прибавление электролита уже не влияет на этот процесс, поскольку число эффективных столкновений частиц будет определяться только их броуновским движением, а скорость флокуляции — скоростью образования адсорбционной связи. Иначе говоря, возможность флокуляции дисперсий ВМС определяется соотношением эффективных толщин полимерного и двойного электрического слоев [16, 17]. При $\kappa^{-1} > h$ флокуляция невозможна, что и отражается на начальных участках кривых $N(C_{эл.})$, рис. 7. Приведенные качественные соображения были подтверждены теоретическими расчетами устойчивости зольей золота и иодида серебра по ДЛФО [16 17].

Влияние электролитов на флокуляцию дисперсий полиэлектролитами обусловлено также изменениями электрических и геометрических параметров макроионов и электроповерхностных характеристик самих частиц. Это существенно влияет на величину адсорбции и структуру адсорбционных слоев макроионов [29] и, соответственно, условия флокуляции.

При добавлении к раствору полиэлектролитов многозарядных ионов иногда может наблюдаться седиментация самих агрегированных макроионов [33]. Поэтому макроионы, адсорбированные частицами, также способны образовывать нерастворимые соединения с многозарядными ионами и выпадать в осадок [1, 2, 32].

Действие электролитов связывают иногда с экранированием, т.е. уменьшением кулоновского отталкивания между поверхностью и одноименно заряженными макроионами [34], с возникновением сложных мостиков типа «частица-макроион-многозарядный ион-макроион-частица» [1, 2, 8]. Неорганические электролиты часто добавляют к дисперсиям до введения ВМС с целью предварительного снижения их устойчивости — этим достигается уменьшение расхода дорогостоящего реагента [4, 34]. Аналогичную цель преследуют при совместном применении полиэлектролитов анионного и катионного типа [34], для чего вначале добавляют полиэлектролит, хорошо адсорбирующийся дисперсной фазой, затем вносят противоположно заряженный «коагулирующий» полимер.

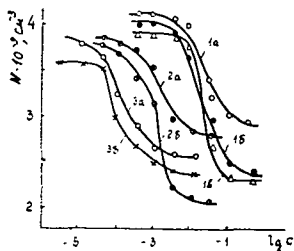


Рис. 7. Зависимость числа частиц в золе AgI от содержания KNO_3 (1а, 1б, 1в), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (2а, 2б) и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (3а, 3б) в системе. Концентрация $\text{ПЭО} = 5 \cdot 10^{-4}$ г/дм³, $M_{\text{ПЭО}} = 6 \cdot 10^5$ (1а, 2а); $2,3 \cdot 10^5$ (1б, 3а) и $1,3 \cdot 10^6$ (1в, 2б, 3б). $C_{\text{д.ф.}} = 0,118$ г/дм³; $V_1/V_2 = 1$; по [10]

3. Кинетика флокуляции дисперсий ВМС

Выяснение кинетических закономерностей флокуляции дисперсий высокомолекулярными веществами представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения. Первая обусловлена тем, что исследование кинетики процесса является одним из важных методов изучения его механизма. Вторая связана с необходимостью управления в производственных условиях флокуляцией во времени: иногда достижение определенной степени осветления суспензии, образование агрегатов нужных размеров и т.д. за сравнительно короткий промежуток времени важнее, чем, скажем, полное осаждение всех частиц.

При рассмотрении кинетики флокуляции следует различать два аспекта: собственно кинетику агрегации частиц полимером и кинетику адсорбции ВМС (т.е. учет скорости диффузии макромолекул к поверхности и достижения адсорбционного равновесия), являющейся первой стадией процесса флокуляции.

Рассмотрение собственно кинетики флокуляции основывается на тех же представлениях, которые были развиты Смолуховским для кинетики коагуляции коллоидных растворов (рассматривавшим этот процесс как чисто диффузионно-контролируемый), а затем Фуксом, учитывавшим при этом наличие взаимодействия между частицами (подробнее см. напр. [35]).

Для случая описанной в разделе 2 флокуляции полимерсодержащих и «голых» частиц Флир [14] модифицировал уравнение Смолуховского, которое в этих условиях приобретает вид:

$$\frac{dN}{dt} = -2\Phi_1(1 - \Phi_1)KN^2 \quad (1)$$

где: Φ_1 — объемная доля полимерсодержащих частиц, K — константа скорости образования флокул. При $\Phi_1 = 0,5$ скорость флокуляции должна быть максимальной и равной половине скорости коагуляции (эффективны лишь столкновения между частицами описанных двух сортов). Авторы [14, 15] действительно обнаружили, что кинетика этого процесса описывается как реакция второго порядка ($\sim N^2$). Однако максимальная скорость флокуляции оказалась практически равной скорости коагуляции электролитом, что не нашло пока объяснения.

Уэллес [24], анализируя начальную стадию кинетики флокуляции ВМС, показал, что отношение числа столкновений между покрытыми полимером и «голыми» частицами $[Z]$ к числу столкновений между «голыми» частицами (Z_0) возрастает по мере увеличения толщины адсорбционного полимерного слоя h :

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{(2 - h/a)^2(1,6C^{-1/3} - 2)^4}{4(1,6 \cdot C^{-1/3} - 2 - h/a)^4}, \quad (2)$$

где: a — радиус частиц, C — их концентрация. В основу вывода этого соотношения положено предположение, что частицу с полимерной оболочкой можно рассматривать как частицу большего радиуса. Однако, по нашему мнению, данное уравнение недостаточно строго обосновано; оно не нашло широкого применения.

Труднее анализировать процесс флокуляции, наступающей в результате одновременной добавки реагента, поскольку в этих случаях скорости адсорбции ВМС и столкновения частиц могут быть соизмеримыми. На основе адсорбционных представлений Ленгмюра дано уравнение кинетики флокуляции для предельного случая [1, 36], когда равновесие адсорбции полимера достигается очень быстро и скорость процесса определяется только условиями столкновения частиц:

$$\frac{dN}{dt} = -\Theta(1-\Theta)KN^2 \quad (3)$$

где: Θ — доля поверхности, покрытой полимером, K — то же, что и в уравнении (1). Это соотношение получило широкое распространение [1—5], хотя предположение о приложимости уравнения Ленгмюра для описания адсорбции ВМС дискуссионно, так как оно предполагает равновесие адсорбции десорбции, маловероятное для высокополимеров, где процесс адсорбции, как правило, необратим.

В соответствии с предсказанием уравнения (3) было показано [37, 38], что максимальная скорость флокуляции наблюдается при занятии макромолекулами половины всех адсорбционных мест на поверхности части.

С помощью спектрофотометрических и прямых ультрамикроскопических измерений нами была детально изучена кинетика флокуляции модельных дисперсий (монодисперсных золей AgI , золей окиси железа и полистирольного латекса) противоположно заряженными полиэлектролитами (КМЦ, ПМВП и сополимерами винилпиридина с бутилметакрилатом), отличающимися по молекулярной массе и заряду макроиона [9, 18—20].

На рис. 8 приведены типичные кривые изменения N_0/N (N_0 — первоначальное число частиц в единице объема, N — число частиц в каждый данный момент, измеренные в поточном ультрамикроскопе) в зависимости от времени t для золя AgI , содержащего различные добавки ПМВП с $M.M. = 9,3 \cdot 10^5$. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных нами систем [9, 18—20]. Как видно, кривые $N_0/N(t)$ характеризуются резким изменением относительного числа частиц в течение первых минут контакта макроионов с дисперсной фазой и последующим выходом на плато при увеличении t . Наблюдаемая при коагуляции золей неорганическими электролитами область плато $N_0/N(t)$ [39] объяснялась наступлением квазиравновесного состояния, когда скорости образования и распада агрегатов одинаковы. Такое объяснение для случая флокуляции дисперсий полиэлектролитами неприемлемо, так как распад агрегатов предполагал бы маловероятный процесс одновременного разрыва большого числа контактов полимера с поверхностью частиц.

С увеличением содержания флокулянта в системе скорость укрупнения частиц вначале возрастает, а затем уменьшается, достигая приблизительно

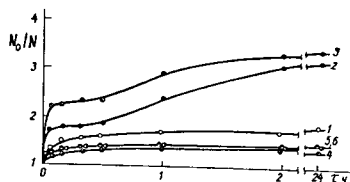


Рис. 8. Зависимость относительного числа частиц N_0/N в золе AgI от продолжительности контакта реагента с дисперсной фазой при концентрациях ПМВП с $M = 9,3 \cdot 10^5$ в системе: 0,25 (1); 0,5 (2), 1,25 (3), 2,5 (4), 5,0 (5) и 6,25 (6) мг/дм³; по [19]

постоянного значения (рис. 8). Уменьшение скорости флокуляции при высоких $C_{\text{п}}$ обусловлено стабилизацией дисперсии в результате формирования на поверхности частиц достаточно толстых адсорбционных слоев и, как показали электрофоретические измерения, роста их заряда после перезарядки золя [19, 20].

Как видно из рис. 8, ход теоретической зависимости $N_0/N(t)$, вычисленной по теории кинетики быстрой коагуляции Смолуховского [4], почти совпадает с начальным участком экспериментальной кривой для скорости агрегации под действием ПЭ. Это свидетельствует об отсутствии энергетического барьера на пути сближения частиц и эффективности всех соударений на данном отрезке времени, как и при коагуляции электролитами.

Результаты изучения кинетики флокуляции позволили также выявить взаимосвязь между содержанием дисперсной фазы в коллоидном растворе и эффективностью действия ПЭ [19, 20]. Как видно (рис. 9), с ростом продолжительности контакта макроионов с частицами полистирола и по мере увеличения $C_{\text{д.ф.}}$ значение $N_0/N_T(t)$ (N_0 — число частиц в момент времени t , найденное экспериментально, N_T — то же, рассчитанное по Смолуховскому) возрастает.

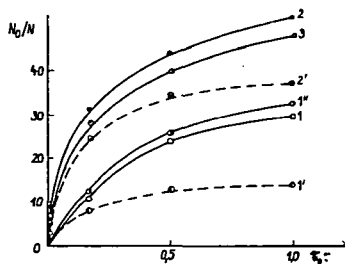


Рис. 9. Зависимость N_0/N для суспензии латекса с концентрацией дисперсной фазы 10,75 (1, 1', 1''), 53,75 (2, 2') и 107,5 (3) мг/дм³ от времени контакта с дисперсной фазой. Содержание ПМВП с $M=1,4 \cdot 10^5$ (1—3) и $9,3 \cdot 10^5$ (1', 2') в суспензии равно 0,5 мг/дм³; по [20]

Это означает, что скорость флокуляции с ростом концентрации твердой фазы растет, но в меньшей степени, чем теоретически возможно. Это может быть обусловлено замедлением процесса адсорбции при увеличении концентрации частиц, что приводит к уменьшению количества эффективных соударений.

Влияние кинетики адсорбции ВМС частицами на степень флокуляции проявляется в зависимости эффективности данного процесса от способов смешивания раствора полимера с дисперсией, от продолжительности и интенсивности перемешивания системы и т.п. (раздел 2). Формирование на частицах достаточно

толстого адсорбционного слоя увеличивает «диаметр столкновения», что также может быть причиной увеличения скорости флокуляции по сравнению с коагуляцией электролитом [24], как это было обнаружено при флокуляции положительного золя AgI полиакриловыми кислотами [40].

Как отмечалось, максимальная степень флокуляции может быть достигнута при добавлении раствора ВМС к половине объема дисперсии с последующим сливанием этого раствора со второй порцией исходного коллоидного раствора [14—17]. При этом было найдено, что увеличение продолжительности контакта макромолекул ПВС и ПЭО с частицами зольей Au и AgI первой порции (t_1) приводит к снижению числа частиц только за первые 30 минут; при дальнейшем росте t_1 до суток флокулирующее действие полимера не меняется [14, 16, 17]. Это говорит о достаточно быстром достижении адсорбционного равновесия, а, следовательно, и равновесной толщины и конформации макроцепей на поверхности в условиях данных опытов. В то же время с ростом продолжительности контакта защищенной и незащищенной порции золя, т.е. времени флокуляции (t_2) наблюдалось непрерывное уменьшение числа

частиц, что говорит о существенном влиянии кинетического фактора на этот процесс [14—17].

Различная скорость адсорбции ВМС является, по-видимому, одной из причин роста степени флокуляции при увеличении содержания твердой фазы в дисперсии, как это было обнаружено для случая флокуляции золя AgI и латекса полистирола [18, 19] (рис. 9). Сильное влияние кинетических факторов является также причиной различной зависимости флокулирующего действия ВМС от молекулярной массы при одновременном добавлении реагента ко всему объему дисперсии и при его введении по методу «двойной добавки». Оказалось, что в первом случае наблюдается сильное возрастание степени флокуляции с ростом М.М. [9, 10, 13, 18—20, 41], тогда как во втором зависимость от молекулярной массы практически отсутствует [13, 1, 17, 29].

Последний эффект может быть рационально объяснен [29, 42] быстрым достижением равновесной толщины адсорбционного слоя, которая, как было показано [16, 17, 29], мало зависит от М.М. полимера. В этом случае флокуляция определяется захватом, фиксацией приближающихся «голых» частицы периферической частью адсорбированных петель, средняя длина которых мало зависит при данной величине адсорбции от молекулярной массы. Существенная зависимость эффективности флокуляции от М.М. при одновременном добавлении ВМС обусловлена, вероятно, влиянием кинетического фактора — тем, что установление равновесия адсорбции полимера на частицах — процесс более длительный, чем промежуток времени между столкновениями частиц в результате броуновского движения. Структура частично адсорбированной макроцепи может существенно отличаться от таковой в равновесных условиях. Чем выше степень полимеризации, тем медленнее устанавливается адсорбционное равновесие полимера и тем длиннее петли и хвосты на поверхности в первый момент адсорбции. Следовательно, вероятность захвата приближающейся частицы в этих условиях будет выше для высокомолекулярных образцов, что и объясняет увеличение степени агрегации с ростом М.М. флокулянта. Эти соображения были подтверждены теоретическими расчетами (методом Монте-Карло) динамического поведения изолированной макромолекулы вблизи адсорбирующей поверхности [42].

4. Механизм флокуляции дисперсных систем ВМС

Влияние ВМС на устойчивость коллоидных растворов непосредственно связано с особенностями адсорбции макромолекул (ионов) частицами дисперсной фазы и параметрами формирующихся на поверхности адсорбционных полимерных слоев — их толщиной, характером распределения плотности звеньев по нормали к поверхности, жесткостью адсорбированных полимерных цепей. Необходимо также принять во внимание изменение характеристик двойных электрических слоев частиц и (в случае полиэлектролитов) самого флокулянта при адсорбции.

Рассмотрение закономерностей адсорбции полимеров дисперсными частицами, структуры адсорбционных слоев, теоретических представлений об адсорбции ВМС на твердой поверхности и ее влияния на электроповерхностные характеристики дисперсий выходит за рамки обсуждаемой проблемы; по этим

вопросам см. напр. [43, 44]. Рассмотрим вкратце наиболее распространенные представления, предложенные для интерпретации закономерностей флокуляции дисперсий высокомолекулярными веществами.

а) «Мостикообразование.» Подавляющее большинство авторов — вслед за Ла Мером [1, 2, 36, 38] — основной причиной флокуляции считают «мостикообразование» между дисперсными частицами через молекулы (ионы) адсорбированного высокомолекулярного вещества. С помощью этих представлений удалось объяснить многие закономерности, наблюдавшиеся при флокуляции дисперсий как неионными, так и заряженными полимерами (разд. 2): образование в присутствии ВМС более объемистых и рыхлых осадков, чем при коагуляции электролитами; рост флокулирующего действия полимеров по мере увеличения их молекулярной массы; зависимость эффективности флокуляции от условий ее проведения; возможность флокуляции частиц добавками одновременно заряженных полиэлектролитов; наступление флокуляции частиц с адсорбированным ПЭ при значениях ψ_δ (или ζ)-потенциалов, обеспечивающих стабилизацию дисперсии по ионно-электростатическому механизму (см. ниже) и т.д.

Представления о мостикообразовании широко использовались, например, для объяснения флокуляции суспензий отрицательно заряженных частиц фосфатных шламов, фторида кальция, аморфного и кристаллического кремнезема, глин и др. анионными полиэлектролитами (картофельным крахмалом, гидролизированным полиакриламидом и др.) [1, 2, 8, 13, 45], суспензий кремнезема [41] и отходов флотации углеобогажительных фабрик полиэтиленоксидом [46], суспензий оксида железа КМЦ [9] и т.д. Обнаружено [2, 8, 13, 32, 45] улучшение флокулирующего действия полиэлектролитов за счет добавок электролитов, содержащих многозарядные противоионы, что может быть объяснено образованием между частицами сложных мостиков типа «частица-макроион-многозарядный ион-макроион-частица». Такие мостики формируются вследствие химического взаимодействия многозарядных ионов (например, Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{3+}) с функциональными группами адсорбированного на частицах полиэлектролита.

Необходимо подчеркнуть, что флокуляция по механизму «мостикообразования» будет несколько отличной для случаев установившегося и неуставившегося адсорбционного равновесия ВМС на поверхности частиц. Обычно под флокуляцией понимали образование крупных рыхлых хлопьев в результате одновременной адсорбции макромолекул на поверхности двух или более частиц, происшедшей в течение нескольких минут после внесения реагента. За этот короткий промежуток времени равновесие адсорбции не успевает установиться. Флокулянтами в этом случае могут быть лишь высокомолекулярные вещества, которые, закрепляясь на поверхности малым числом контактов, слабо деформируются при адсорбции или содержат достаточно длинные хвосты и петли. Еще одним условием флокуляции по этому механизму является наличие свободной поверхности на соседних (приближающихся) частицах, где могли бы адсорбироваться несвязанные участки макромолекул. Считается, что флокуляция наиболее эффективна при «половинном» ($\Theta = 0,5$) покрытии поверхности от предельно возможного [1, 2, 36]. Эти представления основываются на анализе уравнения кинетики флокуляции (3), показывающего, что максимальная скорость процесса соответствует $\Theta = 0,5$. По нашему мнению, это обще-

принятое положение не совсем правильно, так как трудно себе представить, чтобы даже при малых θ в условиях равномерного покрытия всех частиц ВМС «непокрытая» поверхность данной частицы была бы доступной для адсорбции флокулянта. «Половинное» покрытие поверхности, как оптимальное для наступления флокуляции, следует рассматривать скорее как некий усредненный параметр, который может быть принят во внимание только в условиях неравномерного распределения полимера на частицах. Результаты проведенных нами опытов свидетельствуют о том, что как правило, оптимальная флокуляция наступает при величинах адсорбции ВМС примерно вдвое меньших, чем таковые, соответствующие стабилизации системы [29]. При флокуляции в условиях неустойчившегося адсорбционного равновесия ВМС изменение ионной силы раствора мало сказывается на эффективности данного процесса. Второй предельный случай — флокуляция в условиях равновесия адсорбции реагента. Тогда под этим термином подразумевается любой процесс, в результате которого в зазоре между контактирующими частицами оказывается адсорбированный полимер. Этот процесс может длиться в течение нескольких часов. При этом эффективность флокуляции в меньшей степени зависит от М.М. реагента (см. выше); зато большую роль играет концентрация электролита в системе, так как важно, чтобы длина петель и хвостов адсорбированных макромолекул превышала радиус действия отталкивания электрических сил между частицами.

По-видимому, различие между этими двумя процессами не является принципиальным и обусловлено лишь кинетическими факторами — соотношением скоростей формирования адсорбционных слоев и образования флоккул.

Теоретической интерпретации лучше всего поддается второй из рассмотренных случаев, т.е. флокуляция в условиях равновесия адсорбции ВМС. Этот случай реализуется в условиях описанного выше введения флокулянта в дисперсию по методу «двойной добавки». Зависимость степени флокуляции золя, осуществленной по этому методу, от содержания электролитов в системе может быть объяснена на основе рассмотрения потенциальных кривых взаимодействия частиц (вычисленных по теории ДЛФО) и найденных независимым методом толщин адсорбционных полимерных слоев [16, 17]. При расчетах электрических сил отталкивания V_R частиц золота и иодида серебра принимали, что адсорбированный полимер не влияет на распределение зарядов в ДС, поэтому V_R покрытых и непокрытых частиц можно уподобить таковым для незащищенных частиц. В соответствии с высказанными в гл. 2 соображениями эти расчеты показали [16, 17], что условием флокуляции неионными полимерами при равновесной адсорбции ВМС является не исчезновение потенциального барьера между частицами, а его смещение к поверхности на расстояние, заведомо меньшее h , т.е. когда этот барьер «спрятан» внутри полимерной оболочки. С помощью этих представлений удалось объяснить, например, закономерности флокуляции зольей Au и AgI добавками поливинилового спирта и полиэтиленоксида [16, 17].

В работе [14] предпринята оригинальная попытка теоретической интерпретации флокуляции золя иодида серебра добавками ПВС по механизму «мостикобразования» в условиях взаимодействия полимерсодержащих частиц с «голыми». Она основана на рассмотрении баланса сил притяжения и отталкивания между частицами. При этом к V_A и V_R , вычисленным по обычным соотношениям теории ДЛФО, добавляется член, учитывающий взаимо-

действие адсорбированных звеньев с поверхностью непокрытых частиц V_p . Таким образом, суммарная энергия взаимодействия частиц

$$V = V_A + V_R + V_p. \quad (4)$$

V_p формально может быть разделен на две составляющие [14]. Первая характеризует адсорбционное притяжение, обусловленное адсорбцией N числа звеньев на единице поверхности с энергией адсорбции звена

$$V_{A1} = -N\theta. \quad (5)$$

Вторая учитывает появление дополнительной энергии отталкивания (V_{VR}) вследствие уменьшения числа возможных конфигураций полимерной цепи (сопровождаемая уменьшением энтропии системы) при образовании двух «мостов» из одной петли, имеющей место при адсорбции петли на поверхности. Значение V_{VR} может быть вычислено как [14]:

$$V_{VR} = \int_{i=0}^{\infty} h_i [2G_b(i_b, l) - G_l(i, \infty)] di \quad (6)$$

где: G_b — конфигурационная энергия «моста», G_l — конфигурационная энергия петли, n_i — число петель с i числом звеньев, приходящемся на единицу поверхности. Расчет этих составляющих основывается на модели адсорбционного слоя полимера по Хуве—Хесселинку, согласно которой периферическая часть этого слоя состоит из обращенных в сторону раствора хвостов и петель с экспоненциальным распределением плотности звеньев по нормали к поверхности $\varrho(x)$. Предполагается, что число звеньев, адсорбированных на «голой» поверхности, соответствует числу звеньев, находящихся за пределами расстояния H от поверхности в отсутствие второй частицы; оно рассчитывается из принятой функции распределения $\varrho(x)$. На рис. 10 представлены различные составляющие энергии взаимодействия частиц AgI, содержащих количество адсорбированного ПВС, соответствующее максимальной степени флокуляции золя. Как видно, V_p обуславливает появление минимума, достаточно глубокого для наступления необратимой агрегации. Хотя использованная в [14] теоретическая зависимость $\varrho(x)$ является приближенной и не подтверждена опытным путем, предложенный принцип анализа процесса флокуляции представляется логическим и, как было показано в

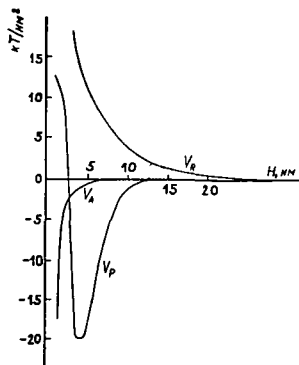


Рис. 10. Различные составляющие энергии взаимодействия полимерсодержащих и непокрытых частиц AgI; V_A — рассчитана для $A = 2,5 \cdot 10^{-19}$ Дж, V_R — для содержания 1—1 валентного электролита в золе, равного 5 ммоль/дм³, V_p для $\Gamma = 0,9$ мг/м² ПВС и $\varepsilon = 1$ кТ; по [14]

[14, 15], может служить основой для описания закономерностей флокуляции золя AgI различными добавками ПВС в условиях равновесия адсорбции полимера на частицах.

б) *Флокуляция во вторичном минимуме.* Потенциальная энергия взаимодействия двух заряженных частиц в функции расстояния между ними (d) ха-

рактеризуется, как известно, наличием глубокого первичного минимума на малых d , а для крупных частиц также и пологого вторичного минимума на больших расстояниях [35]. Флокуляция полимерсодержащих частиц в первичном минимуме невероятна из-за стерического препятствия, обусловленного достаточно толстыми адсорбционными слоями. Однако теоретически можно допустить флокуляцию во вторичном минимуме, учитывая что его глубина и локализация могут быть модифицированы адсорбционными слоями ВМС (появление последних приводит к увеличению эффективного размера частиц). В работе [14] проанализирована возможность флокуляции частиц AgI радиуса 47 нм с адсорбционным слоем ВМС во вторичном минимуме. Показано, что рассчитанный по теории ДЛФО вторичный минимум (при содержании в золе 5 ммоль/дм³ 1—1 зарядного электролита с необходимой для наступления флокуляции добавкой ПВС) имеет глубину менее 1,5 кТ и локализован на расстоянии более чем 40 нм. Это расстояние много больше эффективной толщины адсорбционного полимерного слоя; таким образом, добавки ПВС не оказывают в данном случае влияния на положение этого минимума и, соответственно, на условия коагуляции. Для встречающихся на практике дисперсий из более крупных частиц вторичный минимум находится на еще более далеких расстояниях; следовательно, данный механизм вряд ли имеет место в реальных процессах флокуляции с помощью ВМС. На это указывает и тот факт, что системы, сфлокулированные полиэлектролитом, в отличие от скоагулированных электролитом во вторичном минимуме, не могут быть пептизированы.

в) *Гетерокоагуляция*. Как известно [35], агрегация одноименных частиц, имеющих различные значения штерновского потенциала, протекает по механизму гетерокоагуляции, причем энергия отталкивания ДС определяется значением более низкого ψ_δ . Можно предполагать, что в условиях флокуляции частиц, содержащих различные количества адсорбированного полимера, или в условиях столкновения полимерсодержащих частиц с «голыми», значения ψ_δ этих частиц будут несколько отличаться. Иными словами, здесь возможна гетерокоагуляция. Однако, опытные данные свидетельствуют о том, что адсорбция неионного ВМС существенно влияет на ζ -потенциал частиц, но слабо изменяет значение их ψ_δ -потенциала [29, 34]. Показано [14], что V_R частиц AgI с адсорбированным ПВС и без такого покрытия достаточно велика и должна была бы привести к стабилизации золя, чего на самом деле не происходит, т.е. здесь имеет место иной механизм дестабилизации. Однако гетерокоагуляция вполне возможна при агрегации частиц высокомолекулярными неорганическими полимерами (гели кремнекислоты), гидролизующимися многозарядными ионами или глобулами полиэлектролитов, образующими в растворе кинетические единицы коллоидных размеров.

г) *Нейтрализация (компенсация) заряда поверхности*. Наиболее простое и естественное объяснение флокуляции дисперсий противоположно заряженными полиэлектролитами — это снижение заряда и потенциала частиц, т.е. механизм, аналогичный нейтрализационной коагуляции зольей многозарядными противоионами. Снижение заряда поверхности и ψ_δ -потенциала может наступать как за счет накопления достаточно большого числа противоположно заряженных звеньев в слое Штерна (при заметной деформации адсорбированных макроионов), так и вследствие различного рода химических взаимодействий между функциональными группами ПЭ и потенциалопределяющими или

противоионами ДС самих частиц. Так, авторы [32] предположили, что флокулянтами полистирольных латексов в присутствии полистиролсульфонатов натрия являются нейтральные комплексы катионполи — электролит и механизм флокуляции в данном случае — гетерокоагуляция, либо снижение заряда частиц. Соммерауэр и др. [31] обратили внимание на комплексообразование между ионами ДС и макроионами при флокуляции. По представлениям Грегори [47], флокуляция коллоидных растворов противоположно заряженными полиэлектролитами наступает в результате взаимодействия частиц, покрытых «мозаичной структурой» (равномерное чередование участков непокрытой и покрытой плоскоориентированными макроионами поверхности). С этих позиций автору удалось объяснить многие закономерности флокуляции латексов и бактерий катионными полиэлектролитами, в частности, тот факт, что флокуляция происходит в узкой области концентраций реагента (что связано с обеспечением достаточного заряда поверхности за пределами этой области).

В перечисленных работах [31, 32, 47] отрицается роль «мостикообразования» как возможной причины флокуляции дисперсий полиэлектролитами.

Авторы данного обзора обратили внимание на то, что флокуляция одной и той же дисперсии полиэлектролитом — в зависимости от количества добавленного реагента, концентрации дисперсной фазы, ионной силы раствора, продолжительности контакта макромолекул с частицами и др. — может протекать по различным механизмам: как за счет снижения заряда и потенциала частиц, так и вследствие образования «мостичных» связей. К такому выводу приводят результаты комплексного изучения кинетики и закономерностей флокуляции модельных дисперсий (монодисперсных золей AgI и полистирольного латекса, золя FeO(OH)) противоположно заряженными полиэлектролитами в сочетании с измерениями ζ -потенциала полимерсодержащих частиц [9, 19, 20].

Обнаруженное для этих систем совпадение начальных участков зависимостей $N_0/N(t)$, найденных экспериментально и вычисленных по теории Смолуховского (рис. 8) можно рассматривать как свидетельство того, что в самый начальный период флокуляция под действием полиэлектролитов протекает по такому же механизму, как коагуляция неорганическими противоионами в условиях исчезновения энергетического барьера. Однако по мере увеличения продолжительности контакта макроионов с частицами экспериментальные кривые $N_0/N(t)$ все больше отклоняются от теоретической, что свидетельствует об изменении механизма дестабилизации дисперсий.

Важную информацию о возможном механизме флокуляции коллоидных растворов в результате адсорбции катионных ПЭ дало рассмотрение потенциальных кривых взаимодействия частиц, вычисленных по теории ДЛФО [9, 19, 20]. Коагуляция дисперсий, судя по данным рис. 11, должна протекать в первичном минимуме при значении ζ -потенциала $\lesssim 10$ мВ; при более высоких

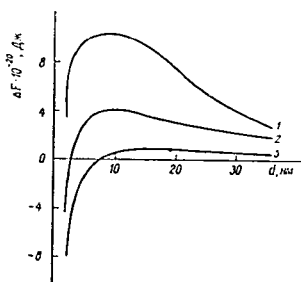


Рис. 11. Потенциальные кривые взаимодействия частиц AgI с адсорбированным ПМВП при значениях ζ -потенциала 25 (1), 20 (2) и 10 мВ (3). Эквивалентная концентрация KCl в системе $= 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

ζ они должны быть устойчивыми. Между тем, флокуляция золя AgI и латекса полистирола под действием катионных полиэлектролитов начинается уже при $\zeta=40$ и 60 мВ соответственно [9, 19, 20] (рис. 11.).

Таким образом, уменьшение электростатического отталкивания частиц до величин, соизмеримых с вандерваальсовым притяжением между ними, не является обязательным условием флокуляции дисперсий противоположно заряженными полиэлектролитами. Этот вывод подтвердили и данные об изменении фактора замедления коагуляции W золя FeO(OH)

(рассчитанного теоретически и из экспериментальных данных) в зависимости от содержания в нем КМЦ и электролитов (рис. 12). Как видно, при коагуляции золя добавками Na_3PO_4 (электростатический механизм) теоретическая кривая $\lg W(C)$ близка к экспериментальной; при флокуляции золя КМЦ экспериментальная кривая смещена в сторону меньших содержаний ВМС. В этих условиях система начинает терять стабильность при концентрациях КМЦ, обеспечивающих ее устойчивость по электростатическому механизму.

Совокупность экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что наиболее вероятной причиной астабилизации дисперсий противоположно заряженными полиэлектролитами является не снижение заряда и потенциала частиц, как это часто полагают, а образование мостичных связей между частицами через адсорбированные макроионы. Электрический фактор дестабилизации может доминировать лишь при флокуляции разбавленных дисперсий сильнозаряженными полиэлектролитами не очень высокой М.М., и при небольших величинах адсорбции полимера, когда толщина адсорбционного слоя невелика. С ростом молекулярной массы и снижением заряда ВМС вклад указанного фактора будет уменьшаться.

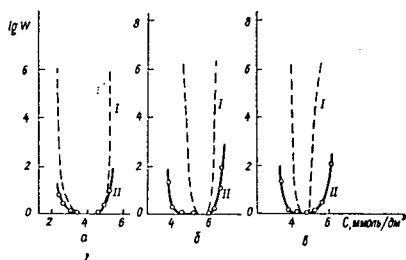


Рис. 12. Зависимость $\lg W$ для золя FeO(OH) от содержания Na_3PO_4 (а), КМЦ 82/327 (б) и КМЦ 86/800 (в) в системе; рассчитанные (1) и экспериментальные значения (2); по [9]

Литература

- [1] La Mer, V. K., R. H. Smellie: J. Collid Sci. **11**, 704 (1956).
- [2] La Mer, V. K.: Disc. Faraday Soc. No. **42**, 248 (1966).
- [3] Вейцер, Ю. И., Д. М. Минц: Высокомолекулярные Флокулянты в процессах очистки воды. Москва, Строиздат, 1975. 109 с.
- [4] Бабенков, Е. Д.: Очистка воды коагулянтами. Москва, Наука, 1977. 356 с.
- [5] Справочник по свойствам и методам анализа и очистка воды. Киев, Наукова думка, 1980. 680 с.
- [6] Тарасенко, Ю. Г., Е. Т. Ускова, Т. Г. Ежова: Химия и технология воды, **2**, 38 (1980).
- [7] Fleer, G. J., A. S. Michaels: Ind. Eng. Chem. **46**, 1485 (1954).
- [8] Соломенцева, И. М., А. А. Баран, О. Д. Куриленко: Физикохимическая механика и лиофильность дисперсных систем, Киев, Наукова думка, 1975. с. 68.
- [9] Соломенцева, И. М., А. А. Баран, В. В. Шамкин, Б. В. Еременко, Ю. Я. Еремова: Химия и технология воды, **2**, 333 (1980).
- [10] Соломенцева, И. М., А. А. Баран, А. И. Посторонко, О. Д. Куриленко Укр. хим. журн. **39**, 785 (1973).
- [11] Байченко, Арн. А., И. Я. Тарасова, Ал. А. Байченко: Уголь, 1974 № **11**. с. 60.

- [12] Соломченко, И. Я., Т. И. Кочеткова, Н. Л. Соколова: Коллоидн. ж. **43**, 371 (1981).
- [13] Vincent, B.: Adv. in Colloid and Interface Sci. **4**, 196—277 (1974).
- [14] Fleer, G. J.: Thesis, Agricultural Univ., Wageningen, 1971, p. 193.
- [15] Fleer, G. J., J. Lyklema: J. Colloid and Interface Sci. **46**, 1 (1974).
- [16] Баран, А. А., Я. Я. Васько, Б. В. Дерягин, Н. М. Кудрявцева: Коллоидн. ж. **38**, 8 (1976).
- [17] Баран, А. А., Б. В. Дерягин, Я. Я. Васько: Коллоидн. ж. **38**, 836 (1976).
- [18] Баран, А. А.: Докл. Акад. наук УССР, серия Б., 1979, № 7, 529.
- [19] Баран, А. А., Н. К. Тусупбаев, И. М. Соломенцева, К. Б. Мусабеков: Коллоидн. ж. **42**, 11 (1980).
- [20] Соломенцева, И. М., Н. К. Тусупбаев, А. А. Баран, К. Б. Мусабеков: Укр. хим. ж. **46**, 929 (1980).
- [21] Slater, R. S., J. A. Kitchener: Disc. Faraday Soc. **1966**, No. 42, p. 267.
- [22] Ахмедов, К. С., Н. К. Сатаев, С. В. Мантрова: Структурообразование в минеральных дисперсиях. Ташкент, ФАН, 1979, 150 с.
- [23] Ласров, И. С., В. И. Панов: Ж. прикл. химии **42**, 507 (1969).
- [24] Walles, W. E.: J. Colloid and Interface Sci. **27**, 797 (1968).
- [25] Кахей, С., Н. Кунихико: J. Chem. Soc. Japan. Indust. Chem. Soc. **69**, 1199 (1966).
- [26] Ries, H. R., B. C. Moyers: J. Appl. Polymer Sci. **15**, 2023 (1971).
- [27] Healy, Th. W., V. K. La Mer: J. Colloid and Interface Sci. **19**, 323 (1964).
- [28] Кочерга, И. И., А. А. Баран: Теорет. и эксперим. химия **12**, 640 (1976).
- [29] Баран, А. А.: Электроповерхностные явления и устойчивость полимерсодержащих дисперсных систем, Автореферат докторской диссертации, Киев 1980.
- [30] Tardos, Th. F.: J. Colloid and Interf. Sci. **64**, 36 (1978).
- [31] Sommerauer, A., D. L. Sussman, W. Stumm: Koll. Z. Z. Polymere **225**, 147 (1968).
- [32] Sarkar, N., A. S. Teot: J. Colloid and Interface Sci. **45**, 370 (1973).
- [33] Greger, H. P., L. B. Luttinger, E. M. Loeb: J. Phys. Chem. **59**, 34 (1955).
- [34] Кузькин, С. Д., В. П. Небера: Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания, Москва, Стройиздат, 1963. с. 260.
- [35] Зонтаг, Г., К. Штрэнге: Коагуляция и устойчивость дисперсных систем, Ленинград, Химия, 1973. 151 с.
- [36] Smellie, R. H., V. K. La Mer: J. Colloid Sci. **13**, 589 (1958).
- [37] La Mer, V. K., Th. W. Healy: J. Phys. Chem. **67**, 2417 (1963).
- [38] Kane J. C., V. K. La Mer, R. B. Linford: J. Phys. Chem. **68**, 2273 (1964).
- [39] Кудрявцева, Н. М., Б. В. Дерягин: Коллоидн. ж. **25**, 739 (1963).
- [40] Williams, D. J., R. H. Ottewill: Koll. Z. **243**, 141 (1971).
- [41] Кочерга, И. И., А. А. Баран, О. Д. Куриленко: Докл. АН УССР. 1975, сер. Б №5, с. 439.
- [42] Бирштейн, Т. М., В. Н. Гриднев, А. М. Скворцов: Высокомолекуляр. соед. **23**(А), 297 (1981).
- [43] Липатов, Ю. С., Л. М. Сергеева: Адсорбция полимеров, Киев, Наукова думка, 1972. 195 с.
- [44] Баран, А. А., Б. Э. Платонов: Успехи Химии **50**, 161 (1981).
- [45] Прилипко, Л. Т., О. Д. Куриленко: Укр. хим. ж. **31**, 376 (1965).
- [46] Байченко, А. А., А. А. Баран, Ал. А. Байченко: Химия и технология воды, **4**, 225 (1982).
- [47] Gregory, J.: J. Colloid and Interface Sci. **42**, 448 (1973).

REGULARITIES, KINETICS AND MECHANISM ON THE FLOCCULATION OF DISPERSE SYSTEMS BY WATER-SOLUBLE POLYMERS

А. А. Баран, И. М. Соломенцева

The colloid-chemical basis of the flocculation of disperse systems in the presence of electrically charged and uncharged water-soluble polymers is discussed. A critical survey is made of the regularities, kinetics and mechanism of the process.